

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Michiyasu KOMATSU, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/042,254

EXAMINER:

FILED: January 11, 2002

FOR: SILICON NITRIDE WEAR RESISTANT MEMBER AND METHOD OF MANUFACTURING THE MEMBER

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-005010	January 12, 2001
Japan	2001-052653	February 27, 2001
Japan	2001-399360	December 28, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

22850



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月12日

出願番号

Application Number:

特願2001-005010

出願人

Applicant(s):

株式会社東芝

2001年10月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3094655

【書類名】 特許願

【整理番号】 9FB0080551

【提出日】 平成13年 1月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/584

【発明の名称】 窒化けい素製耐摩耗性部材およびその製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
 横浜事業所内

 【氏名】 小松 通泰

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100078765

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】

 【識別番号】 100078802

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 関口 俊三

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011899

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化けい素製耐摩耗性部材およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して 1 ～ 1 0 質量 % 含有し、全酸素が 4 . 5 質量 % 以下、気孔率が 0 . 5 % 以下、粒界相中の最大気孔径が 0 . 3 μ m 以下である窒化けい素焼結体からなることを特徴とする耐摩耗性部材。

【請求項 2】 前記窒化けい素焼結体の三点曲げ強度が 9 0 0 M P a 以上であり、破壊靱性値が 6 . 5 M P a \cdot m^{1/2} 以上であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材の上面に設定した直径 4 0 m m の軌道上に直径が 9 . 3 5 m m である 3 個の S U J 2 製転動鋼球を配置し、この転動鋼球に 4 0 0 K g の荷重を印加した状態で回転数 1 2 0 0 r p m の条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が 1×10^8 回以上であることを特徴とする請求項 1 記載の耐摩耗性部材。

【請求項 3】 前記窒化けい素焼結体の圧碎強度が 2 0 0 M P a 以上であり、破壊靱性値が 6 . 5 M P a \cdot m^{1/2} 以上であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材から直径が 9 . 3 5 m m である 3 個の転動ボールを調製する一方、S U J 2 製鋼板の上面に設定した直径 4 0 m m の軌道上に上記 3 個の転動ボールを配置し、この転動ボールに 5 . 9 G P a の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数 1 2 0 0 r p m の条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボールの表面が剥離するまでの時間で定義される転がり疲労寿命が 4 0 0 時間以上であることを特徴とする請求項 1 記載の耐摩耗性部材。

【請求項 4】 前記窒化けい素焼結体がアルミニウム、マグネシウムの少なくとも一方を酸化物に換算して 5 質量 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の耐摩耗性部材。

【請求項 5】 前記窒化けい素焼結体が窒化アルミニウムを 5 質量 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 記載の耐摩耗性部材。

【請求項 6】 前記窒化けい素焼結体が T i , H f , Z r , W , M o , T a

， N b ， C r からなる群より選択される少なくとも 1 種を酸化物に換算して 5 質量%以下含有することを特徴とする請求項 1 記載の耐摩耗性部材。

【請求項 7】 前記窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材が転がり軸受け部材であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の耐摩耗性部材。

【請求項 8】 酸素を 1. 5 質量%以下、 α 相型窒化けい素を 7 5 ～ 9 7 質量%含有し、平均粒径が 1. 0 μ m 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して 1 ～ 1 0 質量%添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を脱脂後、焼結する途中で温度 1 3 0 0 $^{\circ}$ C ～ 1 6 0 0 $^{\circ}$ C で所定時間保持した後、温度 1 6 5 0 $^{\circ}$ C ～ 1 8 5 0 $^{\circ}$ C で本焼結し、上記焼結温度から、上記希土類元素により焼結時に形成された液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時 1 0 0 $^{\circ}$ C 以下にして徐冷することを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。

【請求項 9】 前記窒化けい素粉末にアルミニウムおよびマグネシウムの少なくとも一方を酸化物に換算して 5 質量%以下添加することを特徴とする請求項 8 記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。

【請求項 1 0】 前記窒化けい素粉末に窒化アルミニウムを 5 質量%以下添加することを特徴とする請求項 8 記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。

【請求項 1 1】 前記窒化けい素粉末に T i ， H f ， Z r ， W ， M o ， T a ， N b ， C r からなる群より選択される少なくとも 1 種を酸化物に換算して 5 質量%以下添加することを特徴とする請求項 8 記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。

【請求項 1 2】 焼結後、前記窒化けい素焼結体に対し、3 0 0 気圧以上の非酸化性雰囲気中で温度 1 6 0 0 $^{\circ}$ C ～ 1 8 5 0 $^{\circ}$ C で熱間静水圧プレス (H I P) 処理を実施することを特徴とする請求項 8 記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は窒化けい素を主成分とする耐摩耗性部材およびその製造方法に係り、

特に耐摩耗性部材を転がり軸受け部材とした場合において、優れた耐摩耗性、特に転がり寿命特性を発揮でき、耐久性に優れた転がり軸受け部材として好適な窒化けい素製耐摩耗製部材およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来の窒化けい素焼結体の焼結組成としては窒化けい素－希土類酸化物－酸化アルミニウム系、窒化けい素－希土類酸化物－酸化アルミニウム－酸化チタニウム系等が知られている。上記焼結組成における希土類酸化物等の焼結助剤は、焼結中に S i－希土類元素－A l－O－N 等からなる粒界相（液相）を生成させ、焼結体を緻密化し高強度化をするために添加されている。

【 0 0 0 3 】

従来の窒化けい素焼結体は窒化けい素原料粉末に上記のような焼結助剤を添加物として加えて成形し、得られた成形体を焼成炉を使用して 1 6 5 0 ～ 1 9 0 0 ℃ 程度の高温で所定時間焼成した後に炉を自然冷却する方法で量産されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来方法によって製造された窒化けい素焼結体では、曲げ強度や破壊靱性値、耐摩耗性が向上しているものの充分ではなく、特に優れた摺動特性を必要とする転がり軸受け部材としての耐久性については不十分であり、さらなる改良が要請されている。

【 0 0 0 5 】

近年、精密機器用部材としてのセラミックス材料の需要が増加しており、このような用途においては、高硬度で軽量で耐摩耗性が優れるというセラミックスの特長が、高耐食性と低熱膨張性という性質とともに利用されている。特に、高硬度と耐摩耗性との観点から、軸受などの摺動部を構成する耐摩耗性部材としての用途も急速に拡大している。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、軸受などの転動ボールをセラミックス製耐摩耗性部材で構成した場合、転動ボールが高い応力レベルで繰り返し接触しながら転動したときに、

耐摩耗性部材の転がり寿命が未だ十分ではなく、短期間の運転により耐摩耗性部材の表面が剥離したり、割れを生じてしまうため、軸受を装着した機器に振動を生じたり、損傷を引き起こす事故が発生し易く、いずれにしても機器構成部品材料としての耐久性および信頼性が低いという問題点があった。

【0007】

本発明は上記のような課題要請に対処するためになされたものであり、高強度、高靱性特性に加えて、特に摺動特性が優れた耐摩耗性部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記目的を達成するため、従来の窒化けい素焼結体を製造する際に、一般的に使用されていた窒化けい素原料粉末の種類、焼結助剤や添加物の種類および添加量、焼成条件を種々変えて、それらの要素が焼結体の特性に及ぼす影響を実験により確認した。

【0009】

その結果、微細な窒化けい素原料粉末に希土類酸化物、アルミナ、さらに必要に応じてマグネシア、窒化アルミニウム、酸化チタンなどを所定量ずつ添加した原料混合体を成形脱脂し、得られた成形体を焼結する途中において所定の条件で保持操作を実施することにより脱酸素処理（酸素濃度の低減化）を施した後に、本焼結を実施し、前記焼結温度から、上記希土類元素により焼結時に形成された液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時100℃以下にして徐冷したとき、または焼結した後、所定の条件で熱間静水圧プレス（HIP）処理したときに、高強度および高靱性特性に加えて、特に摺動特性の転がり寿命が優れた窒化けい素焼結体製耐摩耗性部材が得られることが判明した。

【0010】

本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

【0011】

すなわち、本発明に係る耐摩耗性部材は、焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して1～10質量%含有し、全酸素が4.5質量%以下、気孔率が0.5

%以下、粒界相中の最大気孔径が $0.3\mu\text{m}$ 以下である窒化けい素焼結体からなることを特徴とする。

【0012】

また、上記耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体の三点曲げ強度が 900MPa 以上であり、破壊靱性値が $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材の上面に設定した直径 40mm の軌道上に直径が 9.35mm である3個のS U J 2製転動鋼球を配置し、この転動鋼球に 400Kg の荷重を印加した状態で回転数 1200rpm の条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が 1×10^8 回以上である耐摩耗性部材とすることも可能である。

【0013】

さらに、前記窒化けい素焼結体の圧砕強度が 200MPa 以上であり、破壊靱性値が $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材から直径が 9.35mm である3個の転動ボールを調製する一方、S U J 2製鋼板の上面に設定した直径 40mm の軌道上に上記3個の転動ボールを配置し、この転動ボールに 5.9GPa の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数 1200rpm の条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボールの表面が剥離するまでの時間で定義される転がり疲労寿命が 400 時間以上である耐摩耗性部材とすることも可能である。

【0014】

また、本発明に係る耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体がアルミニウム、マグネシウムの少なくとも一方を酸化物に換算して5質量%以下含有することが好ましい。また、前記窒化けい素焼結体が窒化アルミニウムを5質量%以下含有することが好ましい。さらに前記窒化けい素焼結体がT i, H f, Z r, W, M o, T a, N b, C rからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下含有することが好ましい。

【0015】

さらに、前記窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材が転がり軸受け部材であ

るときに、特に優れた摺動特性および耐久性を発揮させることが可能である。

【 0 0 1 6 】

また本発明に係る窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法は、酸素を 1.5 質量%以下、 α 相型窒化けい素を 75~97 質量%含有し、平均粒径が 1.0 μm 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して 1~10 質量%添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を脱脂後、焼結する途中で温度 1300℃~1600℃で所定時間保持した後、温度 1650℃~1850℃で本焼結し、上記焼結温度から、上記希土類元素により焼結時に形成された液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時 100℃以下にして徐冷することを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

上記製造方法において、前記窒化けい素粉末にアルミニウムおよびマグネシウムの少なくとも一方を酸化物に換算して 5 質量%以下添加することが好ましい。また、前記窒化けい素粉末に窒化アルミニウムを 5 質量%以下添加することが好ましい。さらに、前記窒化けい素粉末に Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Cr からなる群より選択される少なくとも 1 種を酸化物に換算して 5 質量%以下添加することが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また焼結後、前記窒化けい素焼結体に対し、300 気圧以上の非酸化性雰囲気中で温度 1600℃~1850℃で熱間静水圧プレス (HIP) 処理を実施することが好ましい。

【 0 0 1 9 】

上記製造方法によれば、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体を調製する際に、焼結途中で窒化けい素成形体を所定条件下で保持操作を実施した後に、本焼結して形成されているため、焼結体の酸素濃度が効果的に減少し、この酸素に起因する気孔の発生が抑制されて最大気孔径を極微小化することが可能である。そして、応力が作用した場合に疲労破壊の起点となり易い気孔が減少するため、疲労寿命および耐久性に優れた耐摩耗性部材が得られる。また保持操作による脱酸作用が進行しても焼結性が向上し気孔が減少することにより、全酸素量が 4.

5質量%以下であり、窒化けい素結晶組織中に希土類元素等を含む粒界相が形成され、その粒界相中の最大気孔径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、気孔率が0.5%以下、三点曲げ強度が室温で900MPa以上であり、破壊靱性値が $6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であり、圧砕強度が200MPa以上の機械的特性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られる。

【0020】

本発明方法において使用され、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体の主成分となる窒化けい素粉末としては、焼結性、曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命を考慮して、酸素含有量が1.5質量%以下、好ましくは0.5～1.2質量%である α 相型窒化けい素を75～97質量%、好ましくは80～95質量%含有し、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ 程度の微細な窒化けい素粉末を使用することが好ましい。

【0021】

なお、窒化けい素原料粉末としては α 相型のものと β 相型のものとが知られているが、 α 相型の窒化けい素原料粉末では焼結体とした場合に強度が不足し易い傾向がある一方、 β 相型の窒化けい素原料粉末では高温焼成が必要であるが、アスペクト比が高い窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ高強度の焼結体を得られる。したがって、本発明においては α 相型原料粉末を高温で焼成して窒化けい素焼結体としては、 β 相型の窒化けい素結晶粒子を主成分とする焼結体とすることが好適である。

【0022】

本発明において、 α 相型窒化けい素粉末の配合量を75～97質量%の範囲に限定した理由は、75質量%以上の範囲で焼結体の曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命が格段に向上し、窒化けい素の優れた特性が顕著となるためである。一方、焼結性を考慮すると、97質量%までの範囲とする。好ましくは80～95質量%の範囲とすることが好ましい。さらに好ましくは85～90質量%の範囲である。

【0023】

その結果、窒化けい素の出発原料粉末としては、焼結性、曲げ強度、破壊靱性

値、転がり寿命を考慮して、酸素含有率が 1.5 質量%以下、好ましくは 0.5 ~ 1.2 質量%であり、 α 相型窒化けい素を 90 質量%以上含有し、平均粒径が 1.0 μm 以下、好ましくは 0.4 ~ 0.8 μm 程度の微細な窒化けい素粉末を使用することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

特に平均粒径が 0.7 μm 以下の微細な原料粉末を使用することにより、少量の焼結助剤であっても気孔率が 0.5 %以下の緻密な焼結体を形成することが可能である。この焼結体の気孔率はアルキメデス法により容易に計測できる。

【 0 0 2 5 】

また本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体に含有される全酸素量は 4.5 質量%以下に規定される。この焼結体の全酸素量が 4.5 質量%を超えると結晶粒界相中の最大気孔径が大きくなり疲労破壊の起点となり易く、耐摩耗性部材の転がり（疲労）寿命が低下する。好ましくは 4.0 質量%以下とする。

【 0 0 2 6 】

なお、本発明で規定する「焼結体の全酸素量」とは、窒化けい素焼結体を構成している酸素の全量を質量%で示したものである。したがって、酸素が窒化けい素焼結体中に金属酸化物や酸窒化物等として存在している場合は、その金属酸化物（および酸窒化物）量ではなく、その金属酸化物（および酸窒化物）中の酸素量に着目したものである。

【 0 0 2 7 】

さらに本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体の粒界相中の最大気孔径は 0.3 μm 以下に規定される。この最大気孔径が 0.3 μm を超えると、特に疲労破壊の起点となり易く、耐摩耗性部材の転がり（疲労）寿命が低下する。好ましくは 0.2 μm 以下とする。

【 0 0 2 8 】

また窒化けい素原料粉末に焼結助剤として添加する希土類元素としては、Y, Ho, Er, Yb, La, Sc, Pr, Ce, Nd, Dy, Sm, Gdなどの酸化物もしくは焼結操作により、これらの酸化物となる物質が単独で、または2種

以上の酸化物を組み合わせたものを含んでもよい。これらの焼結助剤は、窒化けい素原料粉末と反応して液相を生成し、焼結促進剤として機能する。

【 0 0 2 9 】

上記焼結助剤の添加量は、酸化物換算で原料粉末に対して 1 ～ 1 0 質量% の範囲とする。この添加量が 1 質量% 未満の場合は、焼結体の緻密化あるいは高強度化が不十分であり、特に希土類元素がランタノイド系元素のように原子量が高い元素の場合には、比較的低強度で比較的に低熱伝導率の焼結体が形成される。一方、添加量が 1 0 質量% を超える過量となると、過量の粒界相が生成し、気孔の発生量が増加したり、強度が低下し始めるので上記範囲とする。特に同様の理由により 2 ～ 8 質量% とすることが望ましい。

【 0 0 3 0 】

また本発明において選択的な添加成分として使用するある (A 1) およびマグネシウム (M g) の少なくとも一方の酸化物 (Al_2O_3 , M g O) は、上記希土類元素の焼結促進剤の機能を促進し低温での緻密化を可能にし結晶組織において粒成長を制御する機能を果し、 Si_3N_4 焼結体の曲げ強度および破壊靱性値などの機械的強度を向上させるために 5 質量% 以下の範囲で添加される。この A 1 および M g の添加量が酸化物換算で 0. 2 質量% 未満の場合においては添加効果が不十分である一方、5 質量% を超える過量となる場合には酸素含有量の上昇が起こるため、添加量は 5 質量% 以下、好ましくは 0. 2 ～ 5 質量% の範囲とする。特に 0. 5 ～ 3 質量% とすることが望ましい。

【 0 0 3 1 】

さらに他の選択的な添加成分としての窒化アルミニウム (A 1 N) は、焼結過程における窒化けい素の蒸発などを抑制するとともに、上記希土類元素の焼結促進剤としての機能をさらに助長する役目を果すものであり、5 質量% 以下の範囲で添加されることが望ましい。

【 0 0 3 2 】

A 1 N の添加量が 0. 1 質量% 未満の場合においては、より高温での焼結が必要になる一方、5 質量% を超える過量となる場合には過量の粒界相を生成したり、または窒化けい素に固溶し始め、気孔が増加し気孔率の上昇が起こるため、

添加量は5質量%以下の範囲とする。特に焼結性、強度、転がり寿命共に良好な性能を確保するためには添加量を0.1～3質量%の範囲とすることが望ましい。

【0033】

また本発明において他の選択的な添加成分として、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Nb, Crを、酸化物、炭化物、窒化物、けい化物、硼化物として添加してもよい。これらの化合物は、上記希土類元素の焼結促進剤としての機能を促進すると共に、結晶組織において分散強化の機能を果し Si_3N_4 焼結体の機械的強度を向上させるものであり、特に、Ti, Moの化合物が好ましい。これらの化合物の添加量が酸化物換算で0.1質量%未満の場合においては添加効果が不十分である一方、5質量%を超える過量となる場合には機械的強度や転がり寿命の低下が起こるため、添加量は5質量%以下の範囲とする。特に0.2～3質量%とすることが望ましい。

【0034】

また上記Ti, Mo等の化合物は窒化けい素セラミックス焼結体を黒色系に着色し不透明性を付与する遮光剤としても機能する。

【0035】

また焼結体の気孔率は耐摩耗性部材の転がり寿命および強度に大きく影響するため0.5%以下となるように製造する。気孔率が0.5%を超えると、疲労破壊の起点となる気孔が急増して耐摩耗性部材の転がり寿命が低下するとともに、焼結体の強度低下が起こる。

【0036】

さらに上記のように窒化けい素焼結体の気孔率を0.5%以下にし、また窒化けい素結晶組織に形成される粒界相中の最大気孔径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、全酸素量が4.5質量%以下であり、スラスト型転がり摩耗試験装置を使用した場合に、所定の転がり寿命を与えるような窒化けい素焼結体を得るためには、前記原料で調製した窒化けい素成形体を脱脂後、焼結する途中で温度 $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ で0.5～8時間保持した後に、温度 $1650\sim 1850^\circ\text{C}$ で2～10時間程度、常圧焼結または加圧焼結し、かつ焼結操作完了直後における焼結体の冷

却速度を毎時100℃以下にして徐冷することが重要である。

【0037】

特に、焼結工程の途中において1300～1600℃の温度で0.5～8時間保持することにより生成する液相（結晶粒界相）中の酸素濃度を減少させ液相を高融点化し、液相の溶融時に生じる泡状の気孔の発生を抑制し、かつ最大気孔径を極微小化し、焼結体の転がり寿命を改善することが可能になる。この焼結途中における保持操作は、特に温度が1350～1450℃の真空雰囲気中で処理した場合に顕著な効果を発揮するが、温度が1500～1600℃の窒素雰囲気中の処理でも同程度の効果が発揮される。

【0038】

また、焼結後に液相が凝固する温度までに至る焼結体の冷却速度を毎時100℃以下にして徐冷した場合に、液相中の酸素濃度の低減化がさらに促進されるので、転がり寿命を改善した焼結体を得られる。

【0039】

焼結温度を1650℃未満とした場合には、焼結体の緻密化が不十分で気孔率が0.5vol%以上になり、機械的強度および転がり寿命が共に低下してしまう。一方焼結温度が1850℃を超えると窒化けい素成分自体が蒸発分解し易くなる。特に加圧焼結ではなく、常圧焼結を実施した場合には、1800℃付近より窒化けい素の分解蒸発が始まる。

【0040】

上記焼結操作完了直後における焼結体の冷却速度は粒界相を結晶化させるためにも重要な制御因子であり、冷却速度が毎時100℃を超えるような急速冷却を実施した場合には、焼結体組織の粒界相が非結晶質（ガラス相）となり、焼結体に生成した液相中での酸素濃度の低減化が不十分となり、焼結体の転がり寿命特性が低下してしまう。

【0041】

上記冷却速度を厳密に調整すべき温度範囲は、所定の焼結温度（1650～1850℃）から、前記の焼結助剤の反応によって生成する液相が凝固するまでの温度範囲で十分である。ちなみに前記のような焼結助剤を使用した場合の液相凝

固点は概略 1 6 0 0 ~ 1 5 0 0 ° C 程度である。そして少なくとも焼結温度から上記液相凝固温度に至るまでの焼結体の冷却速度を毎時 1 0 0 ° C 以下、好ましくは 5 0 ° C 以下、さらに好ましくは 2 5 ° C 以下に制御することにより、焼結体の全酸素量が 4 . 5 質量 % 以下となり、また最大気孔径が 0 . 3 μ m 以下となり、気孔率も 0 . 5 % 以下となり、転がり寿命特性および耐久性に優れた窒化けい素焼結体が得られる。前述の 1 3 0 0 ~ 1 6 0 0 ° C での途中保持処理と組み合わせると、さらに効果的である。

【 0 0 4 2 】

本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体は、例えば以下のようなプロセスを経て製造される。すなわち前記所定の微細粒径を有し、また酸素含有量が少ない微細な窒化けい素粉末に対して所定量の焼結助剤、有機バインダ等の必要な添加剤および必要に応じて A l , M g , A l N , T i 等の化合物を加えて原料混合体を調整し、次に得られた原料混合体を成形して所定形状の成形体を得る。原料混合体の成形法としては、汎用の金型プレス法、ドクターブレード法のようなシート成形法などが適用できる。

【 0 0 4 3 】

上記金型プレス法で成形体を形成する場合において、特に焼結後において気孔が発生し難い粒界相を形成するためには、原料混合体の成形圧力を 1 2 0 M P a 以上に設定することが必要である。この成形圧力が 1 2 0 M P a 未満である場合には、主として粒界相を構成する成分となる希土類元素化合物が凝集した箇所が形成され易い上に、十分に緻密な成形体となり得ず、クラックの発生が多い焼結体しか得られない。上記粒界相の凝集した箇所は疲労破壊の起点となり易いため、耐摩耗性部材の寿命耐久性が低下してしまう。一方、成形圧力を 2 0 0 M P a を超えるように過大にした場合、成形型の耐久性が低下してしまうので、必ずしも製造性が良いとは言えない。そのため、上記成形圧力は 1 2 0 ~ 2 0 0 M P a の範囲が好ましい。

【 0 0 4 4 】

上記成形操作に引き続いて、成形体を非酸化性雰囲気中で温度 6 0 0 ~ 8 0 0 ° C、または空気中で温度 4 0 0 ~ 5 0 0 ° C で 1 ~ 2 時間加熱して、予め添加して

いた有機バインダ成分を十分に除去し、脱脂する。

【0045】

次に脱脂処理された成形体を焼結する途中で焼成炉内を減圧し、温度1300～1600℃で0.5～3時間保持した後に、窒素ガス、水素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で1650～1850℃の温度で所定時間、常圧焼結または雰囲気加圧焼結を行う。加圧焼結法としては、雰囲気加圧焼結、ホットプレス、HIP処理など各種の加圧焼結法が用いられる。

【0046】

また上記焼結後、得られた窒化けい素焼結体に対し、さらに300気圧以上の非酸化性雰囲気中で温度1600℃～1850℃で熱間静水圧プレス（HIP）処理を実施することにより、疲労破壊の起点となる焼結体の気孔の影響をより低減できるため、さらに改善された摺動特性および転がり寿命特性を有する耐摩耗性部材が得られる。

【0047】

上記製法によって製造された窒化けい素製耐摩耗性部材は全酸素量が4.5質量%以下で気孔率が0.5%以下、最大気孔径が0.3μm以下であり、また三点曲げ強度が常温で900MPa以上と機械的特性にも優れている。

【0048】

また、圧碎強度が200MPa以上、破壊靱性値が $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である窒化けい素製耐摩耗性部材を得ることもできる。

【0049】

本発明に係る耐摩耗性部材およびその製造方法によれば、焼結工程の途中で所定の保持操作を実施した後に本焼結を実施して形成されているため、焼結体の酸素濃度が減少し、気孔の発生が抑制されて最大気孔径を極微小化することが可能であり、転がり寿命特性および耐久性が優れた耐摩耗性部材が得られる。そのため、この耐摩耗性部材を転がり軸受部材として使用して軸受部を調製した場合には、長期間に亘って良好な摺動転動特性を維持することが可能であり、動作信頼性および耐久性に優れた回転機器を提供することができる。また、他の用途としては、エンジン部品、各種治工具、各種レール、各種ローラなど耐摩耗性を要求

される様々な分野に適用可能である。

【 0 0 5 0 】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施形態を以下に示す実施例を参照して具体的に説明する。

【 0 0 5 1 】

実施例 1 ～ 2

実施例 1 として、酸素量が 1. 1 質量%であり、 α 相型窒化けい素 9 7 % を含む平均粒径 0. 5 5 μ m の Si_3N_4 (窒化けい素) 原料粉末 8 6 質量%に、焼結助剤として平均粒径 0. 9 μ m の Y_2O_3 (酸化イットリウム) 粉末 5 質量%と、平均粒径 0. 7 μ m の Al_2O_3 (アルミナ) 粉末 5 質量%と、平均粒径 1. 0 μ m の AlN (窒化アルミニウム) 粉末 2 質量%、平均粒径 0. 5 μ m の TiO_2 (酸化チタン) 粉末 2 質量%を添加し、エチルアルコール中で粉碎媒体として窒化けい素製ボールを用いて 9 6 時間湿式混合したのち乾燥して原料混合体を調製した。

【 0 0 5 2 】

次に得られた原料粉末混合体に有機バインダを所定量添加し調合造粒粉としたのち、1 3 0 M P a の成形圧力でプレス成形し、曲げ強度測定用サンプルとして 5 0 m m \times 5 0 m m \times 厚さ 5 m m の成形体と、転がり寿命測定用サンプルとして直径 8 0 m m \times 厚さ 6 m m の成形体とを多数製作した。次に得られた成形体を 4 5 0 $^{\circ}\text{C}$ の空気気流中において 4 時間脱脂したのち、常温から加熱し 10^{-2} P a 以下の真空雰囲気中にて温度 1 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間にわたる途中保持操作を実施した後、0. 7 M P a の窒素ガス雰囲気中にて温度 1 7 5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間焼結した後、1 5 0 0 $^{\circ}\text{C}$ まで温度降下するまでの冷却速度をそれぞれ 1 0 0 $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ となるように調整して焼結体を徐冷した。次に得られた焼結体に対して窒素ガス雰囲気中で圧力 1 0 0 M P a にて温度 1 7 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱する熱間静水圧プレス (H I P) 処理を実施することにより、実施例 1 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

【 0 0 5 3 】

また、実施例 2 として、焼結途中での保持操作を 1×10^4 P a の窒素ガス雰

囲気中にて温度 1 6 0 0 °C で 2 時間保持して実施した点以外は実施例 1 と同一条件で処理することにより実施例 2 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

【 0 0 5 4 】

比較例 1 ～ 3

比較例 1 として真空雰囲気中で温度 1 4 0 0 °C での途中保持操作を実施しない点以外は実施例 1 と同一条件で処理することにより比較例 1 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。また、比較例 2 として焼結途中での保持操作を 1×10^4 Pa の窒素ガス雰囲気中にて温度 1 6 0 0 °C で 2 時間実施した点、さらに焼結後の冷却速度を従来の自然冷却による炉冷である 5 0 0 °C / h r とした点以外は実施例 1 と同一条件で処理して比較例 2 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。さらに、比較例 3 として酸素量が 1 . 7 質量% であり、 α 相型窒化けい素を 9 1 % 含む平均粒径 1 . 5 μ m の Si_3N_4 (窒化けい素) 原料粉末を使用した点以外は実施例 1 と同一条件で処理することにより比較例 3 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

【 0 0 5 5 】

こうして得られた実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 3 に係る各窒化けい素製耐摩耗性部材について全酸素量、気孔率、粒界相中の最大気孔径、室温での 3 点曲げ強度、マイクロインデンテーション法における新原方式による破壊靱性値および転がり寿命を測定して表 1 に示す結果を得た。

【 0 0 5 6 】

なお、焼結体の気孔率はアルキメデス法によって測定する一方、粒界相中の最大気孔径は、焼結体の断面の中から、単位面積 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ を任意の 3 箇所選択し SEM 等の拡大写真により測定し、その中から最も大きな気孔径を計測した。なお、最大気孔径としては拡大写真中に示される最も長い対角線を採用した。

【 0 0 5 7 】

また、窒化けい素焼結体中の全酸素量の計測は、不活性ガス融解 - 赤外線吸収法に準ずる酸素分析計により測定した。

【 0 0 5 8 】

また、三点曲げ強度については焼結体から 3 mm×4 0 mm×厚さ 4 mmの曲げ試験片を作成し、スパン（支点距離）を 3 0 mmとし、荷重の印加速度を 0.5 mm/minに設定した条件で測定した。

【 0 0 5 9 】

また各耐摩耗性部材の転がり特性は、図 1 に示すようなスラスト型転がり摩耗試験装置を使用して測定した。この試験装置は、装置本体 1 内に配置された平板状の耐摩耗性部材 2 と、この耐摩耗性部材 2 上面に配置された複数の転動鋼球 3 と、この転動鋼球 3 の上部に配置されたガイド板 4 と、このガイド板 4 に接続された駆動回転軸 5 と、上記転動鋼球 3 の配置間隔を規制する保持器 6 とを備えて構成される。装置本体 1 内には、転動部を潤滑するための潤滑油 7 が充填される。上記転動鋼球 3 およびガイド板 4 は、日本工業規格（J I S G 4 8 0 5）で規定される高炭素クロム軸受鋼（S U J 2）で形成される。上記潤滑油 7 としては、パラフィン系潤滑油（4 0℃での粘度：6 7. 2 mm²/S）やタービン油が使用される。

【 0 0 6 0 】

本実施例に係る板状の耐摩耗性部材の転がり寿命は、耐摩耗性部材 2 の上面に設定した直径 4. 0 mmの軌道上に直径が 9. 3 5 mmである 3 個の S U J 2 製転動鋼球を配置し、タービン油の油浴潤滑条件下で、この転動鋼球 3 に 4 0 0 K g の荷重を印加した状態で回転数 1 2 0 0 r p mの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材 2 の表面が剥離するまでの回転数を転がり寿命として測定した。各測定結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表1】

試料	焼結途中での保持条件 温度×時間×(圧力) (°C)×(hr)×(Pa)	焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結後の 1500°Cまでの 冷却速度(°C/hr)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結体の 全酸素量 (質量%)	気孔率 (%)	粒界相中の 最大気孔径 (μm)	三点 曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	円板の 転がり寿命 (回)
実施例 1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.8	0.02	0.05	1200	7.0	>1×10 ⁸
実施例 2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁻¹)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.1	0.02	0.05	1150	7.0	>1×10 ⁸
比較例 1	なし	1750×4×0.7	100	1700×1×100	5	0.1	0.4	990	6.5	5×10 ⁶
比較例 2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁻¹)	1750×4×0.7	500	1700×1×100	4.7	0.1	0.3	1055	6.2	8×10 ⁶
比較例 3	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.2	0.4	0.6	900	5.9	8×10 ⁵

【0062】

上記表 1 に示す結果から明らかなように各実施例に係る窒化けい素製耐摩耗性部材においては、焼結工程途中で所定の保持操作を実施した後に本焼結を実施して形成されているため、焼結体の酸素濃度が減少し、気孔の発生が抑制されて最大気孔径が微小化されており、強度特性が良好であり、転がり寿命が 10^8 回を超え耐久性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られた。

【0063】

一方、焼結工程の途中での保持操作を実施しない比較例 1 においては、酸素の低減効果が少なく気孔の残存が多く、強度特性および転がり寿命が低下した。

【0064】

一方、比較例 2 のように焼結体の冷却速度を大きく設定し、急激に冷却した場合は脱酸素効果が十分ではなく、また最大気孔径の縮小効果が少なくなり転がり寿命が低下した。

【0065】

また、原料粉末中の酸素量が過大である比較例 3 においては、焼結途中の保持操作および徐冷を実施しても気孔率が大きく、また最大気孔径も大きくなるため、強度および転がり寿命が共に低下することが判明した。

【0066】

次に本発明に係る耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

【0067】

実施例 1 B ～ 2 B および比較例 1 B ～ 3 B

前記実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 3 において作成した調合造粒粉をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を 120 MPa の成形圧でラバープレス処理を実施することにより、圧砕強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径 11 mm の球状成形体をそれぞれ調製した。

【0068】

次に各球状成形体について、実施例 1 と同一条件で脱脂処理を行った後に、表 2 に示す焼結途中での保持条件、焼結条件、焼結後の冷却速度および H I P 条件

で処理し、さらに得られた焼結体を研摩加工して直径が9.52mmであり、表面粗さが0.01 μ mRaであるボール状に形成することにより、それぞれ実施例1B～2Bおよび比較例1B～3Bに係る耐摩耗性部材としての軸受用転動ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道上进行して求めた中心線平均粗さ(Ra)として測定した。

【0069】

また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、全酸素量、気孔率、粒界相中の最大気孔径、圧碎強度、破壊靱性値および転がり疲労寿命を測定した。

【0070】

なお、転がり疲労寿命は、図1に示すスラスト型転がり摩耗試験装置を使用し測定した。ここで前記実施例1等においては評価対象が平板状の耐摩耗性部材2であり、この耐摩耗性部材2の表面を転動するボールはS U J 2 製転動鋼球3であったが、本実施例1B～2Bおよび比較例1B～3Bの窒化けい素製転動ボール8を評価対象とするため、耐摩耗性部材2の代わりにS U J 2 製の軸受鋼板9を配置した。

【0071】

そして各転動ボールの転がり疲労寿命は、上記のように各耐摩耗性部材から直径が9.52mmである3個の転動ボール8を調製する一方、S U J 2 製鋼板9の上面に設定した直径40mmの軌道上に上記3個の転動ボール8を配置し、タービン油の油浴潤滑条件下でこの転動ボール8に5.9GPaの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボール8の表面が剥離するまでの時間として転がり疲労寿命を測定した。測定結果を下記表2に示す。

【0072】

【表 2】

表1で作製した調合造粒粉を使用したベアリングボールの結果

試 料	焼結途中での保持条件 温度×時間×(圧力) (°C)×(hr)×(Pa)	焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結後の 1500°Cまでの 冷却速度 (°C/hr)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結体の 全酸素量 (質量%)	気孔率 (%)	粒界相中の 最大気孔径 (μm)	圧碎強度 (MPa)	破壊靱性値 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	ボールの 転がり疲労寿命 (hr)
実施例1B	真空中1400×2×(10^{-2} 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.7	0.02	0.05	300	7.1	>400
実施例2B	N ₂ 中1600×2×(1×10^4)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.0	0.02	0.05	285	7.0	>400
比較例1B	なし	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.9	0.1	0.4	240	6.4	315
比較例2B	N ₂ 中1600×2×(1×10^4)	1750×4×0.7	500	1700×1×100	4.7	0.1	0.4	260	6.2	270
比較例3B	真空中1400×2×(10^{-2} 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.1	0.4	0.5	200	6.1	230

【0073】

上記表 2 に示す結果から明らかなように各実施例に係る窒化けい素製転動ボールにおいては、焼結工程途中で所定の保持操作を実施した後に本焼結を実施して形成されているため、焼結体の酸素濃度が減少し、気孔の発生が抑制されて最大気孔径が微小化されており、圧碎強度が高く、転がり疲労寿命が 4 0 0 時間を超え耐久性に優れた窒化けい素製転動ボールが得られた。

【 0 0 7 4 】

一方、焼結工程の途中での保持操作を実施しない比較例 1 B においては、酸素の低減効果が少なく気孔の残存が多く、圧碎強度および転がり疲労寿命が低下した。

【 0 0 7 5 】

一方、比較例 2 B のように焼結体の冷却速度を大きく設定し、急激に冷却した場合は脱酸素効果が十分ではなく、また最大気孔径の縮小化効果が少なくなり転がり疲労寿命が低下した。

【 0 0 7 6 】

また、原料粉末中の酸素量が過大である比較例 3 B においては、焼結途中の保持操作および徐冷を実施しても気孔率が大きく、また最大気孔径も大きくなるため、圧碎強度および転がり疲労寿命が共に低下することが判明した。

【 0 0 7 7 】

なお、上記各実施例に係る窒化けい素製転動ボールの転がり疲労寿命を測定する際に、直径 9. 5 2 m m の転動ボールを 3 個使用したが、他の直径を選択するとともに配置個数を変えた場合においても、その荷重条件や転動条件に応じた転がり特性が得られることが確認されている。

【 0 0 7 8 】

次に前記実施例以外の組成または処理条件によって調製した板状の耐摩耗性部材について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

【 0 0 7 9 】

実施例 3 ～ 2 6

実施例 3 ～ 2 6 として実施例 1 において使用した窒化けい素原料粉末と、 Y_2O_3 粉末と、 Al_2O_3 粉末と、表 3 に示すように平均粒径 0. 9 ～ 1. 0 μm

の各種希土類酸化物粉末の他に、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の MgO 粉末と、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の AlN 粉末の他に平均粒径 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の各種化合物粉末を表 3 に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。

【0080】

次に得られた各原料混合体を実施例 1 と同一条件で成形脱脂処理した後、焼結途中において表 3 に示す条件で保持操作を実施した後、本焼結を実施し、さらに HIP 処理することにより、それぞれ実施例 3 ～ 26 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を製造した。

【0081】

比較例 4 ～ 9

一方比較例 4 ～ 9 として表 3 に示すように Y_2O_3 を過少量に添加したもの（比較例 4）、 Y_2O_3 を過量に添加したもの（比較例 5）、 TiO_2 を過量に添加したもの（比較例 6）、 Al_2O_3 を過量に添加したもの（比較例 7）、 AlN を過量に添加したもの（比較例 8）、 MgO を過量に添加したもの（比較例 9）の原料混合体をそれぞれ調製した。

【0082】

次に得られた各原料混合体を実施例 3 と同一条件で成形脱脂処理した後、表 3 に示す条件で焼結途中において保持操作を実施した後、本焼結し、さらに HIP 処理することにより、それぞれ比較例 4 ～ 9 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を製造した。

【0083】

こうして製造した各実施例および比較例に係る各窒化けい素製耐摩耗性部材について、実施例 1 と同一条件で全酸素量、気孔率、粒界相中の最大気孔径、室温での三点曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命を測定して下記表 3 に示す結果を得た。

【0084】

【表 3】

試料	原料組成 (質量%)					他成分	途中保持条件 温度×時間×(圧力) (°C)×(hr)×(Pa)	焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結後の 1500°Cまでの 冷却速度(°C/hr)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結体の 全酸素量 (質量%)	気孔率 (%)	結晶相中の 最大気孔径 (μm)	三点 曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	円板の 破り寿命 (回)		
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	MgO	AIN														
3	87	Y ₂ O ₃	5	4	3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	3.1	0.2	990	6.9	>1×10 ⁸		
4	87	Y ₂ O ₃	5	4	3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	3.2	0.02	0.05	1180	7.1	>1×10 ⁸	
5	88	Y ₂ O ₃	5	5	2			真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	50	1700×1×100	3.8	0.05	0.05	1000	6.8	>1×10 ⁸	
6	90	Y ₂ O ₃	5	5				真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.8	0.05	0.1	1150	6.7	>1×10 ⁸	
7	87	Y ₂ O ₃	5	2	5	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.0	0.06	0.05	1140	7.2	>1×10 ⁸	
8	88	Y ₂ O ₃	5	2		TiO ₂	5	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	100	1700×1×100	4.2	0.03	0.05	1000	7.0	>1×10 ⁸	
9	87	Y ₂ O ₃	5	1	5	2		真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	100	1700×1×100	4.0	0.02	0.2	980	6.8	>1×10 ⁸	
10	82	Y ₂ O ₃	10	2	5	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	50	1700×1×100	3.7	0.03	0.1	920	6.7	>1×10 ⁸	
11	86	Y ₂ O ₃	10	4				真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	4.3	0.04	0.1	950	6.7	>1×10 ⁸	
12	89	Y ₂ O ₃	5		3	2	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	3.2	0.04	0.1	1000	6.8	>1×10 ⁸
13	95	Y ₂ O ₃	1	3			TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1850×4×0.7	1700×1×100	2.7	0.1	0.1	980	6.7	>1×10 ⁸	
14	88	Y ₂ O ₃	5		5	HfO ₂	2	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	1.8	0.04	0.05	1250	7.3	>1×10 ⁸	
15	87	Y ₂ O ₃	5	4		3	ZrO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.6	0.05	0.05	1200	7	>1×10 ⁸	
16	87	Y ₂ O ₃	5	4		3	Cr ₂ O ₃	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.6	0.05	0.05	1150	6.9	>1×10 ⁸	
17	87	Y ₂ O ₃	5	4		3	Nb ₂ O ₅	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.6	0.05	0.05	1100	6.8	>1×10 ⁸	
18	86	Y ₂ O ₃	5	4		3	Te ₂ O ₃	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.6	0.05	0.02	1120	6.9	>1×10 ⁸	
19	86	Y ₂ O ₃	5	4		3	WC	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.5	0.05	0.1	1100	6.9	>1×10 ⁸	
20	86	Y ₂ O ₃	5	4		3	Mo ₂ C	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.5	0.05	0.05	1180	6.8	>1×10 ⁸	
21	84	Er ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.4	0.03	0.04	1150	6.7	>1×10 ⁸	
22	87	CeO ₂	5	4		3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.2	0.05	0.08	1080	6.7	>1×10 ⁸	
23	84	Nd ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.5	0.04	0.04	1060	6.7	>1×10 ⁸	
24	84	Sm ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.6	0.05	0.05	1050	6.8	>1×10 ⁸	
25	84	Ho ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.2	0.05	0.04	1100	7.0	>1×10 ⁸	
26	84	Yb ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	3.1	0.03	0.05	1110	6.8	>1×10 ⁸	
4	91.5	Y ₂ O ₃	0.5	3		3	TiO ₂	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1850×4×0.7	1700×1×100	3.0	0.9	0.3	850	5.6	6×10 ⁴	
5	77	Y ₂ O ₃	15	3		3	TiO ₂	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	5.5	0.1	0.4	900	5.8	7×10 ⁵	
6	82	Y ₂ O ₃	5	3		3	TiO ₂	7	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	1700×1×100	6.0	0.2	0.4	985	6.3	1×10 ⁵	
7	85	Y ₂ O ₃	5	7		3		N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	5.0	0.1	0.3	890	5.9	4×10 ⁵	
8	85	Y ₂ O ₃	5	3		7		N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	5.2	0.05	0.3	910	5.5	7×10 ⁴	
9	87	Y ₂ O ₃	5	1	7			N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.0	0.1	0.4	900	6.0	5×10 ⁴	

【0085】

上記表 3 に示す結果から明らかなように、所定量の希土類元素を含み、酸素量を規定した原料成形体の焼結工程の途中で所定条件で保持操作を実施するとともに、焼結後に徐冷して製造された各実施例に係る耐摩耗性部材においては、焼結体の酸素濃度が減少し、気孔の発生が抑制されて最大気孔径が微小化されており、強度特性が良好であり、転がり寿命が 10^8 回を超えており、耐久性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られている。

【0086】

一方、比較例 4 ～ 9 で示すように、希土類成分の添加量が本発明で規定する範囲外とした焼結体では、焼結途中での保持操作および焼結後の徐冷を実施しても、転動ボールの転がり寿命が低く、焼結体の全酸素量、気孔率、最大気孔径、三点曲げ強度等のいずれかの特性において本発明で規定する特性要件が満たされていないことが確認できる。

【0087】

次に上記実施例 3 ～ 26 および比較例 4 ～ 9 に係る耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

【0088】

実施例 3 B ～ 26 B および比較例 4 B ～ 9 B

前記実施例 3 ～ 26 および比較例 4 ～ 9 において作成した調合造粒粉をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を 100 MPa の成形圧でラバープレス処理を実施することにより、圧砕強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径 11 mm の球状成形体をそれぞれ調製した。

【0089】

次に各球状成形体について、実施例 1 と同一条件で脱脂処理を行った後に、表 4 に示す焼結途中での保持条件、焼結条件、焼結後の冷却速度および HIP 条件で処理し、さらに得られた焼結体を研磨加工して直径が 9.52 mm であり、表面粗さが $0.01 \mu\text{m Ra}$ であるボール状に形成することにより、それぞれ実施例 3 B ～ 26 B および比較例 4 B ～ 9 B に係る耐摩耗性部材としての軸受用転動

ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道上进行測定して求めた中心線平均粗さ（R a）として測定した。

【 0 0 9 0 】

また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、全酸素量，気孔率，粒界相中の最大気孔径，圧碎強度，破壊靱性値および転がり疲労寿命を実施例 1 B と同様にして測定した。測定結果を下記表 4 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表4】

表3で作製した調合造粒粉を使用したベアリングボールの結果

試料	原料組成(質量%)				途中保持条件		焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結後の 1500°Cまでの 冷却速度(°C/hr)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	焼結体の 全焼重量 (質量%)	気孔率 (%)	焼結相中の 最大気孔径 (μm)	圧縮強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	ボールの 転がり疲労寿命 (hr)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
	Si ₃ N ₄	稀土類酸化物	Al ₂ O ₃	MgO/AlN	他成分	温度×時間×(圧力) (°C)×(hr)×(Pa)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
実施例	3B	87	Y ₂ O ₃	5	4	3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	3.2	0.2	250	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
	4B	87	Y ₂ O ₃	5	4	3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	3.2	0.03	0.04	290	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	5B	88	Y ₂ O ₃	5	5	2			真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	50	1700×1×100	3.7	0.04	0.05	270	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	6B	90	Y ₂ O ₃	5	5				真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.5	0.06	0.09	275	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	7B	87	Y ₂ O ₃	5	2	5	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.0	0.06	0.05	270	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	8B	88	Y ₂ O ₃	5	2		TiO ₂	5	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	100	1700×1×100	4.0	0.03	0.05	280	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	9B	87	Y ₂ O ₃	5	1	5	2		真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	100	1700×1×100	4.0	0.02	0.15	245	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	10B	82	Y ₂ O ₃	10	2	5	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	50	1700×1×100	3.5	0.03	0.1	230	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	11B	86	Y ₂ O ₃	10	4				真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	4.1	0.03	0.1	235	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	12B	89	Y ₂ O ₃	5		3	2	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1800×4×0.7	50	1700×1×100	3.2	0.04	0.1	245	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
例	13B	95	Y ₂ O ₃	1	3		TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1850×4×0.7	100	1700×1×100	2.7	0.1	0.1	250	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	14B	88	Y ₂ O ₃	5		5	HfO ₂	2	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	1.7	0.04	0.05	300	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	15B	87	Y ₂ O ₃	5	4		3	ZrO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.6	0.05	0.04	285	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	16B	87	Y ₂ O ₃	5	4		3	Cr ₂ O ₃	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.5	0.05	0.05	280	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	17B	87	Y ₂ O ₃	5	4		3	Nb ₂ O ₅	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.5	0.05	0.05	275	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	18B	86	Y ₂ O ₃	5	4		3	Ta ₂ O ₅	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.5	0.05	0.05	280	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	19B	86	Y ₂ O ₃	5	4		3	WC	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.6	0.04	0.02	270	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	20B	86	Y ₂ O ₃	5	4		3	Mo ₃ C	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.5	0.05	0.08	270	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	21B	84	Er ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.4	0.05	0.05	280	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	22B	87	GeO ₂	5	4		3	TiO ₂	1	真空中1400×2×(10 ⁻² 以下)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.4	0.02	0.04	285	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
比較例	23B	84	Nd ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.2	0.05	0.06	260	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	24B	84	Sm ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.4	0.03	0.04	280	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	25B	84	Ho ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.6	0.05	0.05	250	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	26B	84	Yb ₂ O ₃	8	4		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.2	0.05	0.04	270	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	4B	91.5	Y ₂ O ₃	0.5	3		3	TiO ₂	1	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	3.1	0.03	0.05	285	>400																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	5B	77	Y ₂ O ₃	15	3		3	TiO ₂	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1850×4×0.7	100	1700×1×100	2.9	0.9	0.25	195	5.8	220																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
	6B	82	Y ₂ O ₃	5	3		3	TiO ₂	2	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	5.4	0.09	0.4	210	5.8	290																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
	7B	85	Y ₂ O ₃	5	7		3	TiO ₂	7	N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	6.0	0.15	0.4	250	6.3	240																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
	8B	85	Y ₂ O ₃	5	3		7		N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	4.9	0.1	0.25	200	5.9	200																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	9B	87	Y ₂ O ₃	5	1	7			N ₂ 中1600×2×(1×10 ⁵)	1750×4×0.7	100	1700×1×100	5.2	0.05	0.3	200	5.5	210																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

【00092】

上記表 4 に示す結果から明らかなように、所定量の希土類元素を含み、酸素量を規定した原料成形体の焼結工程の途中で所定条件で保持操作を実施するとともに、焼結後に徐冷して製造された各実施例に係る転動ボールにおいては、焼結体の酸素濃度が減少し、気孔の発生が抑制されて最大気孔径が微小化されており、圧碎強度特性が良好であり、転がり疲労寿命が 4 0 0 時間を超えており、耐久性に優れた窒化けい素製転動ボールが得られている。

【 0 0 9 3 】

一方、比較例 4 B ～ 9 B で示すように、希土類成分の添加量が本発明で規定する範囲外とした焼結体では、焼結途中での保持操作および焼結後の徐冷を実施しても、転動ボールの転がり疲労寿命が低く、焼結体の全酸素量，気孔率，最大気孔径，三点曲げ強度等のいずれかの特性において本発明で規定する特性要件が満たされていないことが確認できる。

【 0 0 9 4 】

【発明の効果】

以上説明の通り、本発明に係る耐摩耗性部材およびその製造方法によれば、焼結工程の途中で所定の保持操作を実施した後に本焼結を実施して形成されているため、焼結体の酸素濃度が減少し、気孔の発生が抑制されて最大気孔径を極微小化することが可能であり、転がり寿命特性および耐久性が優れた耐摩耗性部材が得られる。そのため、この耐摩耗性部材を転がり軸受部材として使用して軸受部を調製した場合には、長期間に亘って良好な摺動転動特性を維持することが可能であり、動作信頼性および耐久性に優れた回転機器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る耐摩耗性部材の転がり寿命特性を測定するためのスラスト型転がり摩耗試験装置の構成を示す断面図。

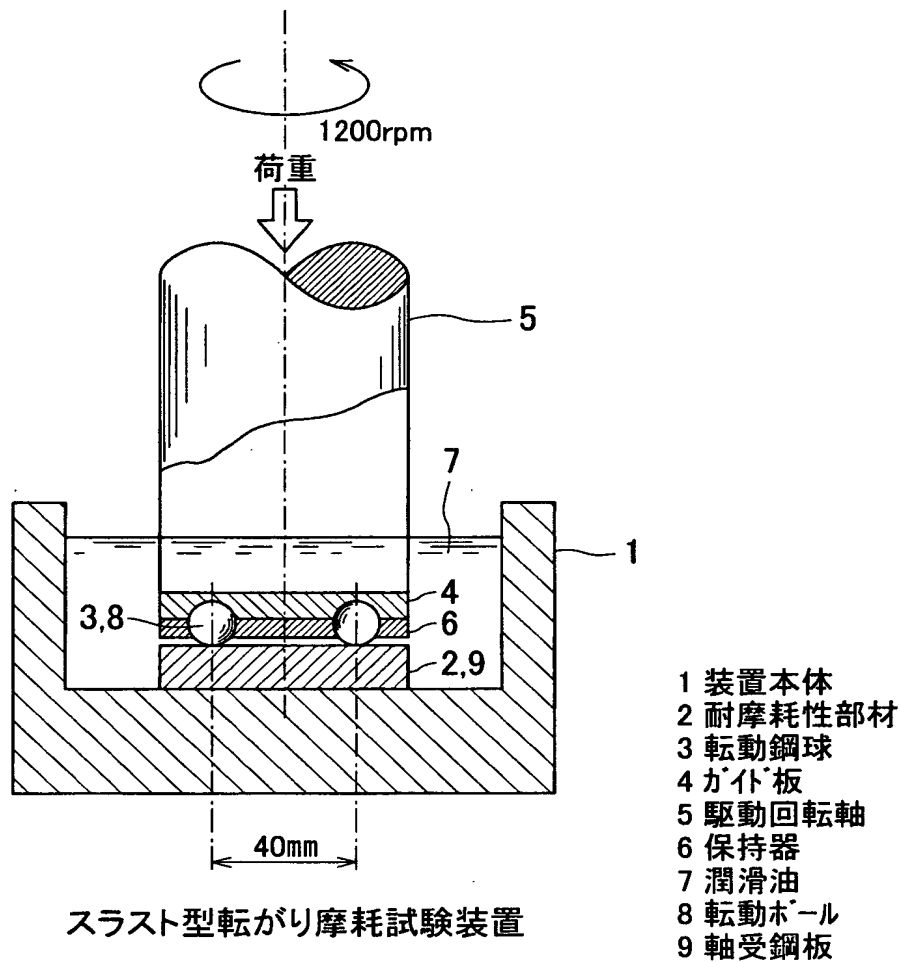
【符号の説明】

- 1 装置本体
- 2 耐摩耗性部材
- 3 転動鋼球

- 4 ガイド板
- 5 駆動回転軸
- 6 保持器
- 7 潤滑油
- 8 転動ボール（窒化けい素製）
- 9 軸受鋼板（S U J 2 製）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度、高靱性特性に加えて、特に摺動特性が優れた耐摩耗性部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して 1 ～ 1 0 質量% 含有し、全酸素が 4 . 5 質量% 以下、気孔率が 0 . 5 % 以下、粒界相中の最大気孔径が 0 . 3 μ m 以下である窒化けい素焼結体からなることを特徴とする耐摩耗性部材である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝